

Estabilidade Térmica de Nanocompósitos de Poli(fluoreto de vinilideno) e POSS

Johnny De Nardi Martins* e Ricardo Vinícius Bof de Oliveira††

Resumo

Neste trabalho nanocompósitos de Poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) e poliedros oligoméricos silsesquioxanos (POSS), com diferentes composições, foram obtidos através de processamento no estado fundido. A estabilidade térmica foi investigada através de medidas em um equipamento de Análise Térmica Simultânea (SDT)(Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Análise Termogravimétrica (TGA) e Análise Térmica Diferencial (DTA). Este estava acoplado a um Espectrômetro de Infra-Vermelho (FTIR). A incorporação de POSS não mudou significativamente a temperatura e a entalpia de fusão dos nanocompósitos. A entalpia de degradação foi afetada, sendo necessária uma quantidade maior de energia para ocorrer o processo de degradação nas amostras com POSS. Isto comprova o fato de que este influencia na degradação do PVDF. O PVDF puro e o nanocompósito contendo 1% de POSS apresentaram bandas de absorção características durante o processo de degradação, já no nanocompósito com 5% de POSS as bandas dessas regiões apresentaram diferentes intensidades confirmando a influência do POSS no mecanismo de degradação do PVDF.

Palavras-chave

Poli(fluoreto de vinilideno), Poliedro Oligomérico Silsesquioxano, Nanocompósito, Estabilidade Térmica.

Thermal Stability of Poly(vinylidene fluoride)/POSS Nanocomposites

Abstract

In this work PVDF/POSS nanocomposites with different compositions were obtained through melt blending. Their thermal stability was investigated by Simultaneous Thermal Analysis (SDT) (Combined Differential Scanning Calorimetry (DSC), Thermogravimetric Analysis (TGA) and Differential Thermal Analysis (DTA). This apparatus was coupled with an Infra-Red Spectrometer. The POSS content did not significantly affect the melting temperature and enthalpy. The degradation enthalpy was affected, being required more energy for the degradation process. This showed that POSS incorporation influenced the PVDF degradation process. The neat PVDF and the nanocomposite with 1% POSS content showed characteristic absorbance bands during the degradation process. However, in the nanocomposite with 5% POSS content these bands showed different intensities which shows that POSS influences the PVDF degradation mechanism.

Keywords

Poly(vinylidene fluoride), Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane, Nanocomposite, Thermal Stability.

I. INTRODUÇÃO

As demandas por novas aplicações de materiais poliméricos aumentaram consideravelmente nos últimos anos. Estas demandas podem ser atingidas através do uso de aditivos, cargas e nanocargas em matrizes poliméricas [1]. Nanocompósitos de matriz polimérica têm despertado a atenção de muitos pesquisadores, gerando assim uma grande quantidade de trabalhos científicos [2]. Tais sistemas apresentam aumento substancial das propriedades macroscópicas do material utilizando pequenas quantidades de nanocarga [3], [4]. Poliedros oligoméricos silsesquioxanos (POSS) são nanocar-

gas formadas por um núcleo constituído basicamente de átomos inorgânicos, garantindo uma boa estabilidade térmica à estrutura. Nesta estrutura há ainda uma parte orgânica formada de átomos de carbono [5]. Devido a sua estrutura híbrida e escala nanométrica, o POSS está sendo considerado um material promissor no desenvolvimento de nanocompositos de alto desempenho [6]. A incorporação desta carga híbrida em uma matriz polimérica pode melhorar efetivamente as propriedades termomecânicas em relação às do polímero puro [7]. O poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) é um importante polímero de engenharia e tem sido amplamente estudado

* Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais - Laboratório de Polímeros Avançados - UFRGS; †† Departamento de Química Orgânica - Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, Brazil.

Autor de correspondência: ricardo.vb.oliveira@ufrgs.br

Data de envio: 16/01/2013

Data de aceite: 08/04/2013

devido a suas boas propriedades mecânicas, boa resistência química, alta permissividade dielétrica e, principalmente, propriedades piezelétricas [8], [9]. O PVDF existe em um total de quatro formas cristalinas distintas: alfa(α), beta(β), gama(γ) e delta(δ) que são diferenciadas pela conformação da ligação C-C ao longo da cadeia principal do polímero [10]. A incorporação de cargas inorgânicas ou diferentes nanocargas em uma matriz de PVDF tem sido investigada, com o objetivo de se produzir compósitos ou nanocompositos de alto desempenho. Existem poucos trabalhos na literatura sobre nanocompósitos de PVDF com poliedros oligoméricos silsesquioxanos (POSS). Um dos poucos trabalhos existentes a respeito desse sistema foi conduzido por Zeng e colaboradores [11] onde estes realizaram um estudo da miscibilidade do PVDF com diferentes tipos de POSS através de cálculos de simulação de Monte Carlo. Através desta simulação os autores aplicaram a Teoria de Flory-Huggins para misturas binárias e calcularam a energia livre de mistura (G_{mix}), e o parâmetro de interação de Flory-Huggins (χ) em um intervalo de temperatura de 100 a 600K com o objetivo de construir diagramas de fases para os sistemas simulados. Monticelli e colaboradores [12] prepararam um novo sistema de PVDF com POSS pela reação de enxertia entre grupo amino do substituinte orgânico do POSS com a superfície modificada do PVDF. Este sistema foi usado na obtenção de membranas de PVDF com propriedades modificadas devido à presença do POSS ligado a cadeia principal do polímero. Recentemente Martins [1] e colaboradores prepararam um nanocompósito de PVDF e POSS através de processamento no estado fundido e estudaram as propriedades viscoelásticas e térmicas correlacionando-as com a morfologia. Neste trabalho nanocompositos de PVDF e POSS, com diferentes composições, foram preparados através de processamento no estado fundido. A estabilidade térmica foi investigada através de análises de calorimetria diferencial de varredura (DSC), termogravimetria (TGA) e análise térmica diferencial (DTA) simultâneas.

II. MATERIAIS E MÉTODOS

O Poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) (Solef 6008 densidade $1,78 \text{ g.cm}^{-3}$, Índice de Fluidiez 8 g.10 min^{-1} , massa molecular $340.000 \text{ g.mol}^{-1}$) [13] foi adquirido na forma de grânulos e foi usado sem tratamento prévio. O poliedro oligomérico silsesquioxano adquirido junto à empresa Hybrid Plastics, Inc. tem a denominação comercial de Methacryl POSS Cage mixture (MA 0735), e será tratado neste trabalho somente como POSS. O poliedro possui massa molecular de 1434 g.mol^{-1} , com densidade de $1,20 \text{ g.cm}^{-3}$ [14]. Este foi adquirido na forma de um líquido viscoso, sendo usado sem tratamento prévio. A estrutura molecular do Methacryl POSS Cage mixture está ilustrada na Figura 1.

cm,clip,keepaspectratio]fig1.eps

Fig. 1: Estrutura química do metacril POSS- cage mixture.

Esta estrutura possui dimensões nanométricas sendo constituída por um núcleo inorgânico em forma de gaiola poliédrica. Esta é formada por átomos de silício e oxigênio, o que garante a esta nanoestrutura boa resistência térmica e química. A gaiola poliédrica está coberta por substituintes orgânicos, neste caso, radicais metacrilícos. Estes substituintes orgânicos são responsáveis pela solubilidade do POSS em solventes

orgânicos e, pelo fato deste ser ou não polimerizável através de técnicas convencionais.

A. Preparação dos nanocompositos

Os nanocompósitos foram preparados através de processamento no estado fundido em um reômetro de torque (Haake rheocord) ao qual foi acoplada uma câmara de mistura (Rheomix 600p) utilizando rotores do tipo roller. Os experimentos foram conduzidos a 200°C , uma velocidade de rotação dos rotores de 200rpm durante 10 minutos. A massa total de material usado nos processamentos foi de 50g. A quantidade de POSS usado foi de 0, 1 e 5 % em massa, com o objetivo de avaliar a influência da adição de pequenas quantidades de POSS nas propriedades térmicas do PVDF.

B. Avaliação da estabilidade térmica

A estabilidade térmica dos nanocompositos foi avaliada através de medidas em um equipamento de Análise Térmica Simultânea (SDT) (DSC, TGA e DTA simultâneos) modelo Q600 TA Instruments. Este foi acoplado a um Espectrômetro de Infra-Vermelho Nicolet 6700 com o objetivo de se avaliar os produtos provenientes do processo de degradação do material. As corridas foram conduzidas da temperatura ambiente até 700°C a uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$. Foi utilizado fluxo de nitrogênio de 100 mL min^{-1} e amostras com massa entre 10 e 20mg aproximadamente. As entalpias de fusão (ΔH_f) e de degradação (ΔH_d) para o PVDF puro e os nanocompósitos foram calculadas através da integral dos picos referentes a essas transições térmicas nas curvas de fluxo de calor vs temperatura.

III. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As curvas de DSC/TGA e DTA apresentadas nas Figuras 2 a 4 representam o comportamento térmico do PVDF e dos nanocompósitos.

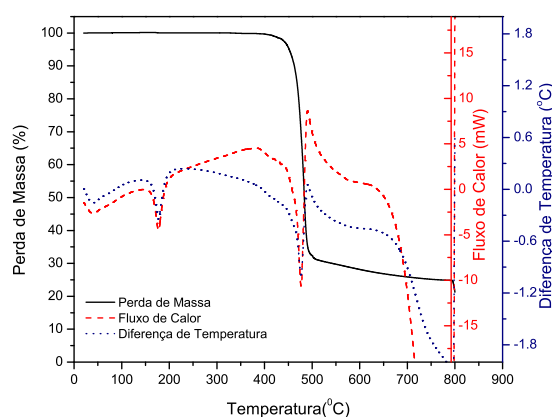


Fig. 2: Curvas de DSC/TGA e DTA simultâneas para o PVDF puro.

Primeiramente observou-se nos três termogramas uma mudança no fluxo de calor e na diferença de temperatura a aproximadamente 178°C , referente à fusão do PVDF. A incorporação dessas quantidades de POSS não influenciou significativamente na temperatura de fusão desse polímero. O PVDF puro mostrou-se estável termicamente até uma temperatura de aproximadamente 450°C . A partir desta temperatura

iniciou-se a degradação do material, apresentando uma perda de massa significativa até 600°C. Além disso, observou-se outra mudança nas curvas de fluxo de calor e diferença de temperatura referente ao evento de degradação do material, fato também observado nos nanocompósitos.

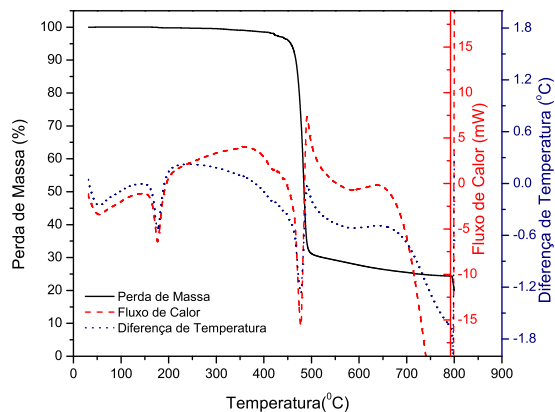


Fig. 3: Curvas de DSC/TGA e DTA simultâneas para o nanocompósito com 1% de POSS.

O nanocompósito contendo 1 % de POSS mostrou-se estável termicamente até uma temperatura de aproximadamente 465°C. O material apresentou uma perda de massa significativa até 600 °C. Nesta composição o POSS melhorou a estabilidade térmica do PVDF.

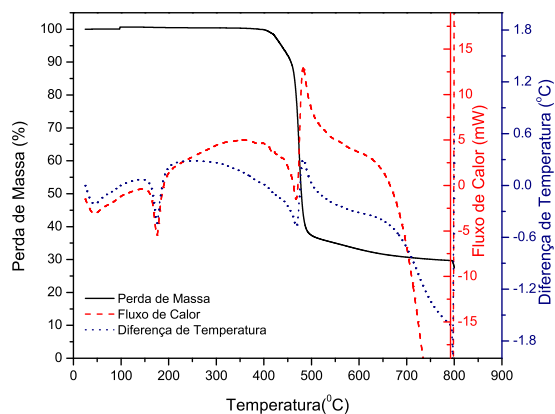


Fig. 4: Curvas de DSC/TGA e DTA simultâneas para o nanocompósito com 5% de POSS.

Este resultado pode estar relacionado com o aumento do espaçamento molecular no PVDF causado pela incorporação de nanopartículas de POSS. Isto pode levar a diminuição da condutividade térmica dos nanocompósitos. Consequentemente há um pequeno aumento na estabilidade térmica do material conforme observado por Sanchez-Soto e colaboradores [15]. O nanocompósito contendo 5% de POSS iniciou sua degradação

a uma temperatura de 432°C, sendo esta composição menos estável termicamente que as outras. Esse comportamento deve-se ao fato de que em quantidades maiores que 3% o POSS segrega fases com a matriz polimérica [15]. Com isso, o POSS segregado degrada antes que a matriz, a qual iniciou seu processo de degradação a aproximadamente 450°C. A Tabela I apresenta os valores de entalpia de fusão (ΔH_f) e entalpia de degradação (ΔH_d) para o PVDF puro e os nanocompósitos.

TABELA I: Entalpias de fusão e degradação dos nanocompósitos obtidos

PVDF (%m)	POSS (%m)	ΔH_f (J.g ⁻¹)	ΔH_d (J.g ⁻¹)
100	0	37,34	191,5
99	1	38,20	205
95	5	38,15	207

A incorporação de POSS não mudou significativamente a entalpia de fusão dos nanocompósitos. A entalpia de degradação foi levemente afetada, sendo necessária uma quantidade maior de energia para o processo de degradação das amostras com POSS. O aumento da entalpia de degradação pode estar associado a um efeito aditivo da incorporação de POSS no PVDF considerando a regra de misturas. Isto comprova que a presença de POSS influencia no processo de degradação do PVDF. Juntamente com as análises térmicas foram registrados os espectros na região do infravermelho dos produtos da degradação do PVDF e seus nanocompósitos com POSS. Esses espectros estão apresentados na Figura 5 para o PVDF puro e nanocompósitos com 1 e 5% de POSS respectivamente. O espectro para o PVDF puro mostra que a degradação ocorre quase que totalmente após 50 minutos. Através da análise deste pode-se constatar que as principais absorções estão na região entre 500 e 1500 cm⁻¹, sendo esta região onde estão localizadas as absorções características do PVDF [1]. A absorção mais intensa ocorreu na região próxima a 1000 cm⁻¹, onde estão localizadas as bandas de deformação angular das ligações CH₂ e CF₂. Isto evidencia a quebra mais intensa dessas ligações durante o processo de degradação. Na região próxima a 3500 cm⁻¹ há o aparecimento de um sinal, provavelmente, referente à formação de fluoreto de hidrogênio (HF) durante o processo de degradação do material. O nanocompósito com 1% de POSS apresentou absorção nas mesmas regiões e no mesmo tempo do PVDF puro. Entretanto observou-se uma intensidade um pouco maior na região entre 1100 e 1300 cm⁻¹. Esta região do espectro compreende as ligações C-(C=O) e C-O-C, provenientes do radical metacrilato do POSS, que pode estar sobreposta a outras bandas características do PVDF. O nanocompósito com 5% de POSS apresentou somente a banda de absorção na região próxima a 1000 cm⁻¹ e depois a 3500 cm⁻¹. As bandas de absorção nas outras regiões características apresentaram pouca intensidade, o que mostra que o POSS influencia no mecanismo de degradação do PVDF.

IV. CONCLUSÕES

Nanocompósitos de poli(fluoreto de vinilideno) e poliedro oligomérico silsesquioxano (POSS) foram produzidos através de processamento no estado fundido. A incorporação de

POSS não influenciou significativamente na temperatura de fusão do polímero puro. A incorporação de 1% de POSS melhorou a estabilidade térmica do PVDF. A incorporação de POSS não mudou significativamente a entalpia de fusão

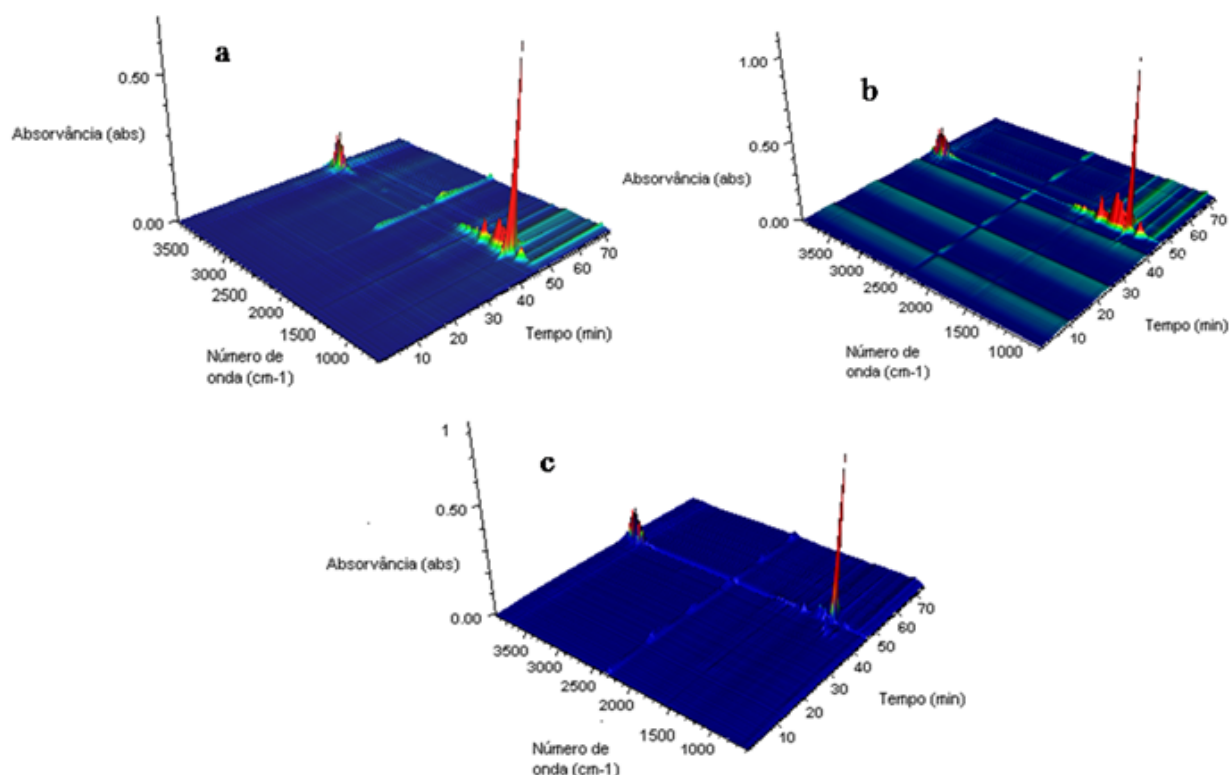


Fig. 5: Espectros de Infra-Vermelho (FTIR) para os produtos gasosos de degradação do (a) PVDF puro e nanocompósitos com (b) 1% e (c) 5% de POSS.

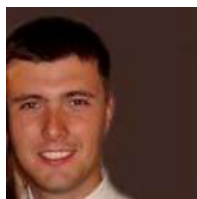
dos nanocompósitos. A entalpia de degradação foi levemente afetada, sendo necessária uma quantidade maior de energia para o processo de degradação das amostras com POSS. Isto comprova a influência deste no processo de degradação do PVDF. O PVDF puro e o nanocompósito contendo 1% de POSS apresentaram bandas de absorção características durante o processo de degradação. Entretanto no nanocompósito com 5% de POSS as bandas dessas regiões apresentaram diferentes intensidades o que mostra que o POSS influencia no mecanismo de degradação do PVDF.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a empresa APTA Resinas pela doação do polímero, ao CNPq e CAPES pelo apoio financeiro.

V. BIBLIOGRAFIA

- [1] J.N. Martins, T.S. Bassani, and R.V.B. Oliveira, "Morphological, viscoelastic and thermal properties of poly(vinylidene fluoride)/poss nanocomposites," *Materials Science and Engineering: C*, vol. 32, no. 2, pp. 146 – 151, 2012.
- [2] D.R. Paul and L.M. Robeson, "Polymer nanotechnology: Nanocomposites," *Polymer*, vol. 49, no. 15, pp. 3187 – 3204, 2008.
- [3] H. Fischer, "Polymer nanocomposites: from fundamental research to specific applications," *Materials Science and Engineering: C*, vol. 23, no. 6–8, pp. 763 – 772, 2003.
- [4] C. Dal Castel, O. Bianchi, M.A.S. Oviedo, S.A. Liberman, R.S. Mauler, and R.V.B. Oliveira, "The influence of interfacial agents on the morphology and viscoelasticity of pp/mmt nanocomposites," *Materials Science and Engineering: C*, vol. 29, no. 2, pp. 602 – 606, 2009.
- [5] M. Joshi, B. S. Butola, G. Simon, and N. Kukaleva, "Rheological and viscoelastic behavior of hdpe/octamethyl-poss nanocomposites," *Macromolecules*, vol. 39, no. 5, pp. 1839–1849, 2006.
- [6] L. Zheng, A.J. Waddon, R.J. Farris, and B.E. Coughlin, "X-ray characterizations of polyethylene polyhedral oligomeric silsesquioxane copolymers," *Macromolecules*, vol. 35, no. 6, pp. 2375–2379, 2002.
- [7] R. Silva, C. Salles, R.S. Mauler, and R.V.B. Oliveira, "Investigation of the thermal, mechanical and morphological properties of poly(vinyl chloride)/polyhedral oligomeric silsesquioxane nanocomposites," *Polymer International*, vol. 59, no. 9, pp. 1221–1225, 2010.
- [8] W.A. Yee, M. Kotaki, Y. Liu, and X. Lu, "Morphology, polymorphism behavior and molecular orientation of electrospun poly(vinylidene fluoride) fibers," *Polymer*, vol. 48, no. 2, pp. 512 – 521, 2007.
- [9] F. He, J. Fan, and S. Lau, "Thermal, mechanical, and dielectric properties of graphite reinforced poly(vinylidene fluoride) composites," *Polymer Testing*, vol. 27, no. 8, pp. 964 – 970, 2008.
- [10] T. Danno, H. Matsumoto, M. Nasir, M. Minagawa, H. Horibe, and A. Tanioka, "Pvdf/pmma composite nanofiber fabricated by electrospray deposition: Crystallization of pvdf induced by solvent extraction of pmma component," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 112, no. 4, pp. 1868–1872, 2009.
- [11] F. Zeng, Y. Sun, Y. Zhou, and Q. Li, "Molecular simulations of the miscibility in binary mixtures of pvdf and poss compounds," *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, vol. 17, no. 7, pp. 075002, 2009.
- [12] O. Monticelli, P. Waghmare, and A. Chincarini, "On the preparation and application of novel pvdf–poss systems," *Journal of Materials Science*, vol. 44, no. 7, pp. 1764–1771, 2009.
- [13] Solvay Solexis, <http://www.solvaysolexis.com/>, acessado dia 15/01/2013.
- [14] Hybrid Plastic, <http://www.hybridplastics.com/>, acessado dia 15/01/2013.
- [15] M. Sánchez-Soto, D.A. Schiraldi, and S. Illescas, "Study of the morphology and properties of melt-mixed polycarbonate–poss nanocomposites," *European Polymer Journal*, vol. 45, no. 2, pp. 341 – 352, 2009.



Johnny De Nardi Martins É engenheiro químico formado pela Universidade de Caxias do Sul. Trabalhou cinco anos como bolsista de iniciação científica no grupo de pesquisa em polímeros desta instituição tendo atuado nas áreas de processamento de materiais poliméricos, misturas poliméricas e síntese controlada de macromoléculas. Possui mestrado em Ciência dos Materiais pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul sendo o tema da dissertação a área de polímeros e nanocompósitos. Atualmente é aluno de doutorado na Universidade Federal do Rio Grande do Sul onde atua na área de nanocompositos de matriz polimérica para uso como materiais condutores e semicondutores de eletricidade.



Ricardo Vinícius Bof de Oliveira Possui graduação em Química Bacharelado pela Universidade Federal de Santa Catarina (1999), mestrado (2000) e doutorado em Química (2004) pela mesma instituição. Atuou em diversas empresas de transformação de polímeros desde 1992. Foi Professor Titular e Gestor de Propriedade Intelectual para a Universidade de Caxias do Sul de 2004 a 2007 e Diretor da Regional Sul da Associação Brasileira de Polímeros (biênio 2008-2009). Atualmente é Professor Adjunto da Universidade Federal do Rio Grande do Sul e pesquisador do CNPq. Possui experiência em processamento de polímeros, reologia, nanocompósitos e polímeros híbridos e fluorescentes.